

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **61004752 A**

(43) Date of publication of application: 10.01.86

(51) Int Cl

**C08L 29/04**  
**B29C 55/00**  
**C08F 8/12**  
**C08F216/06**  
**///(C08F216/06 , C08F210:02 )**  
**B29K 23:00**

(21) Application number: **59126850**

(22) Date of filing: **19.06.84**

(71) Applicant: **KURARAY CO LTD**

(72) Inventor: **SATO KENJI**  
**OKAYA TAKUJI**

**(54) GAS-BARRIER MOLDING MATERIAL HAVING  
EXCELLENT STRETCHABILITY**

**(57) Abstract**

**PURPOSE:** The titled molding material having excellent melt moldability and stretchability, comprising a specified saponified ethylene-vinyl acetate copolymer.

**CONSTITUTION:** At least two ethylene-vinyl acetate copolymers each of which has an ethylene content of 20W55mol% differing from the next lower or higher by at least 5mol% are mixed in a state of solution so that at least one of the copolymers comprises 10wt% or more

and the weight ratio A/A+B (where A is the amount of the copolymer of higher ethylene content and B, of lower ethylene content) is 0.65W0.3. The mixture is saponified at 60W175°C in the presence of an alkaline catalyst to give a gas-barrier molding material comprising a saponified ethylene-vinyl acetate copolymer which has an MI of 0.1g/10min, an ethylene content of 25W45mol%, and a melting curve, obtained with a differential scanning calorimeter, showing at least two peaks and a temperature difference between the adjacent peaks of 10°C or greater.

**COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-4752

⑪ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和61年(1986)1月10日
C 08 L 29/04		6946-4J	
B 29 C 55/00		7425-4F	
C 08 F 8/12		7167-4J	
216/06		6946-4J	
/(C 08 F 216/06		6946-4J	
210:02)		8319-4J	
B 29 K 23:00		4F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 延伸成形性に優れた気体遮断性成形材料

⑯ 特 願 昭59-126650

⑰ 出 願 昭59(1984)6月19日

⑱ 発 明 者 佐 藤 賢 司 倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内  
 ⑲ 発 明 者 岡 谷 卓 司 倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内  
 ⑳ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 倉敷市酒津1621番地  
 ㉑ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

延伸成形性に優れた気体遮断性成形材料

## 2. 特許請求の範囲

- (1) エチレン含量が20～55モル%の領域にあり、しかも隣接するエチレン含量の差が5モル%以上の少くとも2種のエチレン-酢酸ビニル共重合体を、少くとも1種の該共重合体が10重量%以上となる如く溶液状態で混合した後、けん化することにより得られたエチレン含量25～45モル%、けん化度95～99.9%で、かつ示差走査熱量計による融解曲線は少くとも2個のピークを示めすエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物からなる延伸成形性に優れた気体遮断性成形材料。
- (2) 隣接する該ピーク間の温度差が10℃以上である特許請求の範囲第1項記載の成形材料。
- (3) 該エチレン含量の差が10～25モル%である特許請求の範囲第1項または第2項記載の成形材料。

(4) 該共重合体が2種のエチレン-酢酸ビニル共重合体であり、より高いエチレン含量の該共重合体の量をA、より低いエチレン含量の該共重合体の量をBとすると、 $A/A+B$ の比(重量)が0.65～0.3となる如く溶液状態で混合した後、けん化して得た該共重合体けん化物である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の成形材料。

(5) 該成形材料が積層成形材料である特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の成形材料。

## 3. 発明の詳細な説明

## A. 本発明の技術分野

本発明は溶融成形性、延伸成形性に顕著に優れた新規なエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(以下EVOHと記す)からなる成形材料に関しより詳しくは特定のエチレン含量差のある少くとも2種のエチレン-酢酸ビニル共重合体(以下EVAと記す)を特定の割合で溶液状態で混合した後、けん化することにより得

られた特定の特性をもつ新規なEVOHからなる延伸成形性に優れた気体遮断性成形材料に関する。

#### B. 従来技術

従来ガスバリアー性、耐油性、耐溶剤性等に優れた熱成形可能な熱可塑性樹脂としてEVOHは広く知られ、種々の包装分野の包装用のフィルム、就中食品包装用のフィルム、シート、容器等に好適に用いられる他、電気、電子機器部品、機械器具部品をはじめ、多種の用途に有用である。

しかしながらEVOHは、ポリオレフィン等の熱可塑性樹脂に比較して溶融成形がむづかしく、これを溶融成形に供するとフィルム、シート、等の押出成形にあつては層厚安定性が必ずしも充分でなく、またフィッシュアイが発生し易い傾向があるなどの欠点を有するのみならず、他方、延伸成形性に劣り、絞り加工、圧空成形、プラグアシスト成形、延伸ブロー成形等の塑性加工に際して穴アキ、破断等が生じ易いという欠点を有している。近年、各種包装容器の性能に関する要求も高度化されるに従つて、他の樹脂と複合化されて用

いられる場合が極めて多くなつており、しかも他の樹脂と複合化された形で、たとえば他の熱可塑性樹脂と積層された多層シートの中間層として用いられて固相圧空成形法(M. BallがSociety Of Plastic Engineers 主催の第32回 Annual Technical Conference(1974年開催)で発表したSolid Phase Pressure Forming)によつて、たとえば絞り比0.5~3でカップ容器に深絞り成形されるなど、何らかの形で延伸成形され、物理的諸特性の向上を付与される場合が主流となつてきている。然るに特にガスバリアー性に、より優れているエチレン含量25~45モル%、就中25~40モル%の領域にあるEVOHの溶融成形性、延伸性はより顕著に劣り、該特性が要求される分野には、ガスバリアー性を犠牲にして、エチレン含量が40モル%より多い、就中45モル%より多い領域のEVOHを使用せざるを得ないというのが実情である。

EVOHフィルムが単体または他の熱可塑性樹脂を積層された形で延伸加工に付される場合にお

いても実情は同様である。すなわち、該エチレン含量領域にあるEVOHの単体フィルムの、たとえば2軸延伸操作に当つては何らかの調湿または含水操作によつて、水分を付与して行わねば満足な2軸延伸フィルムが得られないのが実態である(たとえば特開昭50-144766号公報、特開昭52-15570号公報、特開昭53-30670号公報など)。また、該EVOHを中間層とする積層フィルム、該EVOH層が熱可塑性樹脂フィルムの片面に積層されたフィルムを該EVOH層が非含水の状態で延伸、就中2軸延伸するときには、前記、絞り加工、延伸ブロー成形におけると同様に、該EVOH層に穴アキ、亀裂、破断等が生じ易いという欠点がある。

他方EVOHの溶融成形性を向上させる方法として、特定のエチレン含量領域にあり、特定の特性をもつ異なる2種のEVOHを溶融混練した樹脂組成物をフィルムやシートや容器の押出成形に供するもの(特公昭58-20976号公報)、またEVOHの延伸性を著しく向上させる方法として

は、EVOHとナイロンのブレンドが試みられ提案されている(たとえば特開昭58-129035号公報、同58-154755号公報など)。しかしながら前者における溶融成形性の改善効果は、溶融混練組成物であることからくる限界、すなわち、異なるエチレン含量をもつ、従来から用いられてきたEVOHの単なる物理的混合にのみ、依存する効果の改善性の限界は明らかで、満足なものとはなり得ず、現実には実用されるに至っていない。また後者における該ブレンド物にあつては、EVOHの高密度のガスバリアー性を損うばかりでなく、熱安定性が不良で、特に溶融成形時の熱的操作に際して、該両者の反応に起因するとみられるゲル状物の発生のために、実用上満足に使用されるに至っていない。

溶融成形性に優れ、前記層厚安定性も充分であり、フィッシュアイ等の発生も抑制され、また前記塑性加工に際し、良好な延伸成形性、就中、絞り比0.5以上の絞り加工、圧空成形、真空成形及びプラグアシスト成形、または二軸延伸ブロー成

形である場合、また特に面積倍率5倍以上の該積層フィルムに2軸延伸加工である場合、これらの成形加工に好適な延伸成形性と優れたバリアー性を併せもつたEVOH、すなわちエチレン含量が25~45モル%、就中25~40モル%の領域にあり、少くとも35℃、相対湿度(以下RHと記す)0%の酸素透過係数が $1 \times 10^{-13}$  cc. cm/cm<sup>2</sup>. sec. cm Hg以下、就中 $5 \times 10^{-14}$  cc. cm/cm<sup>2</sup>. sec. cm Hg以下であつて、延伸成形性に優れたEVOHの出現が強く望まれている。

従来のEVOHは、いづれも、より狭い組成分布を有することが、より好適であるとの観点から、エチレンと酢酸ビニルを共重合させて得られたエチレン・酢酸ビニル共重合体(以下EVACと記す)を単にけん化して得たEVOHであり、またエチレン含量の異なる2種のEVOHをブレンドして用いる場合においても、前記共重合で得られたEVACを単にけん化して得たEVOH同志をブレンドしたものであり、しかも高々該ブレンド物の示差走査熱量計(以下DSCと記す)による融

解曲線が実質的に単一ピークを示めず範囲を越えない程度にとどめるなど、組成分布が余りに広きに及ばぬよう強く配慮されてきた(たとえば特公昭58-20976号公報)。特公昭58-20976号公報の対照例5にみられるように単にエチレン含量の異なる2種の従来のEVOHのブレンドであつて、DSCによる融解曲線が2つのピークを示めずものでは得られる成形物にはフィッシュアイなどが生じるなどの欠点があり、問題ありとされている。

#### C. 本発明の構成、目的および作用効果

本発明者らは該気体遮断性成形材料を深求し、鋭意検討を重ねたところ、特定のエチレン含量差のある少くとも2種のEVACを特定の割合で溶液状態で混合した後、けん化することにより得たEVOHの熔融成形性、延伸成形性に関する挙動が従来の、異なるEVOHの単なる物理的ブレンド物、たとえば前記エチレン含量の異なるEVOH同志をブレンドしたものの挙動とは顕著に異なるところがあるという新たな事実を見出し、本発

明を完成するに至つた。

すなわち本発明はエチレン含量が20~55モル%の領域にあり、しかも隣接するエチレン含量の差が5モル%以上の少くとも2種のEVACを、少くとも1種の該EVACが10重量%以上となる如く溶液状態で混合した後、けん化することにより得られたエチレン含量25~45モル%、けん化度99.9%でかつ示差走査熱量計による融解曲線は少くとも2個のピークを示めずEVOHからなる延伸成形性に優れた気体遮断性成形材料を提供せんとするものである。

本発明の成形材料はエチレン含量が20~55モル%の領域にありしかも隣接するエチレン含量の差が5モル%以上の少くとも2種のEVACを、少くとも1種の該EVACが全EVAC量に対し10重量%以上となる如く溶液状態で混合した後、けん化反応に付することを骨子とするものであり、かかる操作に基づいて得た、従来のEVOH、またはそれらの単なる物理的ブレンド物とは異つた、新規なEVOHによつてはじめて該EVOHの特

性を改善することができるのである。

#### D. 本発明のより詳細な説明

本発明に用いられるEVACはエチレン含量20~55モル%の領域にあるものであり、該エチレン含量が20モル%未満の領域にあるEVACを含むものにあつては、相溶性の観点から好ましいものとなり得ないことに起因するためか、本発明の効果は減殺されるのみならずフィッシュアイの増加等該領域にあるEVOHの成形性が、より不良となることに由来するとみられる現象の併発が認められる場合が多くなるので好ましくない。また該含量が55モル%を越える領域にあるEVACを含むものにあつても、前記操作で得られるエチレン含量25~45モル%のEVOHにおいて、相溶性の観点から好ましいものとはなり得ないためか、詳しくは明らかでないが、本発明の効果が減殺されたものとしかなり得ない。さらに本発明の効果を享受し得るためには該隣接するエチレン含量の差が5モル%以上、より好ましくは10モル%以上であることが好ましい。該要件は前記異なる2種のEV

A Cを溶液状態で混合し、しかる後けん化反応に付することとともに最も重要な要件の一つである。該エチレン含量の差が5モル%未満の場合には本発明の効果は減殺されたものとなり好ましくない。詳しくは明らかでないが、同一のけん化反応の場合におけるE V A Cのけん化反応速度のエチレン含量依存性が極めて大きいこと、就中けん化度95%以上の領域にあつて顕著であり、該含量差が5モル%以上の少くとも2種のエチレン含量の異なるE V A Cを同一条件でけん化する際得られる各エチレン含量のE V O Hのけん化度に差を生じ該微妙な差異が前記特性の差として顕著に発現するのではないかと推察される。上記けん化速度のエチレン含量依存性に及ぼすけん化度の影響との関連で本発明で得られるE V O Hのけん化度が95%以上である場合において本発明の効果は顕著であり、就中96%以上で特に従来のE V O Hの単なる物理的ブレンド物との特性の差が著しい。得られるE V O Hのけん化度が99.9%以上に至ると本発明の効果は減殺されたものとなる。該けん化

ん化して得たE V O Hであることが熔融成形性、延伸成形性の向上により好ましく、就中0.55~0.45であることが、延伸成形性の向上にとって好適である。

前述の如く該エチレン含量の差は5モル%以上、より好ましくは10モル%以上であることが本発明の効果を楽しむために好適であるが、該エチレン含量差は35モル%を超えては本発明の効果が減殺される。このことは既述の事項から明であるが、該差は25モル%以下であることがより好ましい。

さらに本発明のE V O Hは示差熱量計による融解曲線が少くとも2個のピークを示めすものでなければ本発明の効果が減殺される。

本発明にいう示差走査型熱量計(以下D S Cと記す)による融解曲線はパーキン・エルマー(Perkin Elmer)社製D S C-2 Cを用いて昇温速度10℃/minで測定した融解曲線である。なおピークとは極大点を有するものをすべて含み完全にピークの裾が分離することまでも要求するものではない。

度を99.8%程度にとどめることがより好適である。余りに苛酷なけん化条件が選定される場合、前記けん化速度のエチレン含量依存性が減少し得られるE V O H中に含まれる各エチレン含量のE V O Hのけん化度についての微妙な差異が大幅に減少するか、消失すること起因して本発明の効果も減殺されるものと推察されるものの、詳しくは明らかでない。さらに該溶液中に該E V A Cの少くとも1種が10重量%以上含まれることを要し該10重量%未満であると本発明の効果は減殺される。このことは前記けん化度の差をもつE V O Hの存在割合と本発明の効果の発現の顕著さとの関連することを意味するが、このことは前記推察要因からも推測されるところである。実用上最も有利で、かつ本発明の効果をより好ましく享受し得る態様の一つであるが、該共重合体が2種のE V A Cでありより高いエチレン含量の該共重合体の量をA、より低いエチレン含量の該共重合体の量をBとすると、 $A/A+B$ の比(重量)が0.65~0.3となる如く溶液状態で混合した後け

い。隣接する該ピーク間の温度差が10℃以上であることは延伸成形性の向上にとってより好ましい。

エチレン含量が同じ従来のE V O Hに比し本発明の方法で得られるE V O Hの中でも、特に延伸性の優れたものは少くとも3℃のビカット(Vicat)軟化点の低下を示めすがこの事実も前記固相圧空成形等による何らかの形で延伸を伴う成形加工の際の、成形加工温度における延伸成形性を向上させる一つの寄与を果しているものと推察される。ここでビカット軟化点とは断面積1mm<sup>2</sup>のひらいたい先端をもつ針に一定荷重(1000g)を加え、毎時50℃の速度で恒温油槽中で温度上昇させ針入深さが1mmに達したときの温度でありASTM D-1525-58Tに準じて測定された値をいう。該軟化点の低下は、該E V O Hが他の熱可塑性樹脂と積層されたフィルム、シート、バリソン等の予備成形物、就中該E V O Hが中間層として配されてなる積層予備成形物から絞り成形、二軸延伸ブロー成形等の塑性加工を行う際の延伸成形性と

特に密接に関係しており、該軟化点差が3℃未満のものにあつては、延伸成形性の向上効果は減少する。

本発明の方法により得られる該共重合体のエチレン含量は、25～45モル%の領域にあることが好ましく、25モル%未満のものは一般成形性が劣るのみならず、前記優れた特性の発現も減殺されるので好ましくない。また45モル%を超えると高度のガスバリアー性が得られないばかりでなく、本発明の方法によつて得られるEVOHに依存しなくとも、該延伸成形性は、従来のEVOHにおいても、次第に良好となる領域に属するので、本発明の意義は減少する。また本発明に係るEVOHは酢酸ビニル成分のけん化度が95%以上のものである。95%未満では、バリアー性が低下し、本発明の目的とする高バリアー性のEVOHとはなり得ない。

本発明に係るEVOHは少くとも2種のEVAを溶液状態で混合した後けん化して得られたものであり、さらにDSC融解曲線が2個のピーク

をもつものであつて、従来のEVOHとは組成分布上異なるものであるために必ずしもエチレン含量の測定値が同じ従来のEVOHの酸素透過係数を示すものとは限らないが、本発明の方法で得られるEVOHは、35℃、0%RHの酸素透過係数が $1 \times 10^{-13}$  cc./cm.<sup>2</sup>.sec.cmHg以下、就中 $5 \times 10^{-14}$  cc./cm.<sup>2</sup>.sec.cmHg以下のものであり、高圧のバリアー性の要求に対応し好適に使用できる。

前記少くとも2種の該EVAを溶液状態で混合するには後述のけん化反応に最適な溶剤であるメタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノールなどのアルコール類就中メタノールに前記少くとも2種の該EVAを溶解し攪拌混合して行うことができる。さらにそれぞれのEVAを共重合にて得る際の共重合反応後の反応溶液を所望の割合の該共重合体の量比になる如く混合した後、公知の方法で未反応単量体を除去するとともに該共重合体のメタノール溶液を得ることも可能であり、共重合反応操作に引き続いて該方法で得た該溶液をけん化反応に付することは実用

上極めて有利である。

EVAのけん化反応は、たとえばアルカリ触媒を用いて、公知の方法、すなわち通常該共重合体をアルコール溶液として、実施し、アルコールシスにより反応を行わしめるのが有利である。就中日本特許第575,889号及び同611,557号に開示された塔型反応器を用い、けん化反応途中副生する酢酸メチルを、塔底にアルコール蒸気を吹き込んで塔頂から除去しながら行う方法が最も好適に用いることができる。けん化反応に用いるアルカリ性触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、ナトリウムメテラート、カリウムメテラートなどのアルコラートなどが用いられる。就中、水酸化ナトリウムが工業的には、経済的に有利である。けん化温度は60～175℃の範囲から好適に選ばれる。就中、前記塔型反応器を用いる場合には、該共重合体の組成にも関連するが反応時間の短縮、該EVOHのアルコールへの溶解性等から100℃以上が好適である。

けん化反応後、該EVOHを単離するに当つては、公知の方法が適用可能であるが、就中日本特許725,520号に開示されたストランド状に析出させ、該ポリマーを分離する方法が好適に用いられる。析出単離された該EVOHは、公知の方法で水洗後、乾燥される。

本発明の方法で得られたEVOHが成形材料として用いられるに当つては、ASTM D-1238-Tに準じて測定されたメルトインデックス(190℃、荷重2,160g)が0.1g/10分以上のものが好ましく、就中0.5～1.0g/10分のものが好適である。

本発明の方法によつて得られるEVOHは、単体または、他の熱可塑性樹脂と積層されて用いられるが、就中多層の形で、或いは積層体の形で好適に用いられ、その中でも中間層に配されてフィルム、シートまたはバリソンなどの予備成形物に熱成形できる。熱成形には、押出成形、射出成形、ブリーブ成形等のそれ自体公知の成形法を採用できる。該EVOH用の押出機と他の樹脂用の押

出機とを使用して、これら両樹脂層を隣接関係位置で多重、多層ダイを通して共押出する手段が採用される。積層体として用いる場合の他の熱可塑性樹脂、就中該EVOHにより形成される中間層の内、外層に設ける熱可塑性樹脂としては延伸成形性に優れた樹脂が好ましく、ポリプロピレン、結晶性エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンテレフタレートなどの熱可塑性ポリエステル樹脂、6-ナイロン、6,6-ナイロンなどのポリアミド樹脂、ポリスチレンなどが使用できる。これらのうち好ましいものは、ポリプロピレン、結晶性エチレン-プロピレン共重合体、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂である。前記内外層に設ける熱可塑性樹脂は同種のものでよいし、異種のものでよい。また該EVOH層を積層する構成としては、EVOH/熱可塑性樹脂、熱可塑性樹脂/EVOH/熱可塑性樹脂、熱可塑性樹脂/EVOH/熱可塑性樹脂などであり、それぞれの熱可塑性樹脂層は単層であつて

もよいし、また場合によつては、多層であつてもよい。

本発明の方法により得られるEVOHは、単独でフィルム、シート等に用いてより向上した層厚安定性が得られるとともに、フィッシュアイ減少効果が得られる。また、他の熱可塑性樹脂を積層することにより、就中該EVOHを中間層に配して、内、外層に熱可塑性樹脂を積層することにより、延伸成形性が良好となり、得られた積層フィルムを延伸する場合および積層シート、バリソンなどを深絞り成形、延伸ブロー成形する場合等に、該EVOHからなる層に亀裂などの生じない優れた気体遮断性をもつた製品とすることができる。

本発明の方法によつて得られるEVOHを、中間層に配して形成される積層体(フィルム、シート、バリソン)は、少なくとも一軸に延伸された積層フィルム、深絞り容器、延伸ブローボトルなどの材料として使用できる。特に深絞り容器、就中絞り比0.5以上さらには、絞り比0.8~3の深絞り容器の材料として著効を示めす。深絞り容器、

たとえばカップ状容器は、該EVOHを中間層とした積層シートなどを延伸温度において、絞り成形、圧空成形、真空成形、プラグアシスト成形などにより得られる。また、延伸ブローボトルは、たとえば本発明の方法によつて得られたEVOHを中間層としたバリソンなどの予備成形物を延伸温度において軸方向に機械的に延伸するとともに流体の吹込みによる周方向にブロー延伸することにより得られる。

本発明の方法によつて得られるEVOHを、用いた積層体の場合における該EVOH層の厚さは、たとえば得られる深絞り容器、延伸ブローボトル等の要求性能にもよるが2~40 $\mu$ mに、たとえば5~30 $\mu$ mになる程度にしておくのが好ましい。

また本発明の方法によつて得られるEVOHを用いて積層体を得る場合において、各層は、接着性樹脂を介して配されるのが好ましく、該接着性樹脂としては、とくに制限はないがポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体およびエチレン-アクリル酸共重合体等のカルボ

キシル基含有変性物、就中、無水マレイン酸変性物が、そのまま、または未変性の該重合体とブレンドされて、より好適に用いられる。

次に本発明を、実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲を限定するものではない。

#### 実施例1

エチレン含量31.1モル%、30℃アセトン溶液中で測定した極限粘度 $[\eta]_{AC}$ が0.070 $\ell/g$ のEVA C(A)47重量部とエチレン含量43.3モル%、 $[\eta]_{AC}$ 0.065 $\ell/g$ のEVA C(B)53重量部をメタノールに加え、50℃で攪拌溶解し、EVA C濃度45重量%のメタノール溶液を得た。次いで該共重合体のメタノール溶液を塔式けん化塔に導入し、さらに水酸化ナトリウムを、該共重合体に含まれる酢酸ビニル成分に対するモル比が0.04となる如く該反応器に供給し、塔下部よりメタノール蒸気を吹込み塔頂より副生する酢酸メチルを酢酸メチル濃度38.5重量%のメタノールとの混合蒸気として除去しながら塔圧3.5 $kg/cm^2G$ 、塔底温度110℃、塔頂温度107℃

塔内滞留時間約30分、の条件下に連続的にけん化反応を行い、塔底よりEVOHのメタノール溶液を得た。該メタノール溶液に重量比メタノール/水=7/3の混合蒸気を吹き込み、該溶液中の溶剤組成を、水/メタノール混合系に変えた後、5℃のメタノール10%水溶液中にストランド状に吐出させ、凝固析出させ切断して、該EVOHをペレット状物として単離した。充分水洗した後希酢酸水に浸漬処理して65~110℃で乾燥した。得た乾燥ペレット状物を再<sup>新</sup>酸化した後けん化法によつて該ペレット状物のエチレン含量を求めた。該<sup>新</sup>酸化は次のように行いけん化法は常法に従つた。該ペレット状物1g当り無水酢酸3ml、ビリジン6mlの割合で該ペレット状物、無水酢酸及びビリジンを試験管に入れ封管する。115℃のオイルバス中に浸漬して、ときどきふりまぜながら約3時間反応させる。反応液を水(室温)の中にかきまぜながら少量づつ入れ析出させ、該析出物を水洗した後、アセトジ/ヘキサン系で再沈、精製を3回行い、得た酢化物をケン化法によりエ

チレン含量を求めた。

エチレン含量は、38.2モル%であり、また、けん化度は99.3%であつた。パーキン・エルマー社製DSC-2Cを用いて昇温速度10℃/minで測定した該EVOHの融解曲線は2つのピークを示めし、低温側のピークは162.5℃、高温側のピークは184.5℃に位置していた。メルトインデックス(ASTM D-1238-65Tに準じて、190℃ 2160g荷重で測定。以下同じ)は3.0g/10分であつた。ピカット軟化点は159℃であり従来のエチレン含量38モル%、メルトインデックス3.0g/10分、該DSC融解曲線が単一ピークを示めすEVOH(A)の該軟化点より、7.0℃低かつた。

直径が65mm、有効長さが1430mmのフルフライト型スクリューを内蔵し、かつ2流路に分岐したメルトチャンネルを備えた内外層用押出機、直径が50mm、有効長さが1100mmのフルフライト型スクリューを備えた中間層用押出機および同じく直径が50mm有効長さが1100mmのフルフライト

型スクリューを内蔵しかつ2流路に分岐したメルトチャンネルを備えた接着層用押出機の組合せと、多層5層T-ダイスを用いて巾が200mm、肉厚が1.1mmのシートを押出成形した。成形に使用した樹脂は、内外層に密度(ASTM D-1505)が0.910g/cc、メルトインデックス(ASTM D-1238)が1.6g/10分、DSCの熱分析による融点が160℃のアイソタクティック・ポリプロピレン、接着層に密度が0.925g/cc、メルトインデックスが3.0g/10分、前記DSCの熱分析による融点が120℃の無水マレイン酸変性線状低密度ポリエチレンおよび中間層に前記得られたEVOH及び比較のため前記のEVOH(A)である。これらの多層シートを、固相圧空成形法によつて145℃、20秒間加熱した後、内径(D)が100mm、深さ(L)が200mm(絞り比L/D=2)、肉厚が0.5mm内容積が1.57lの円筒状のカップへの成形を試みた。外層：接着層：中間層：接着層：内層の厚さ比は、いづれも45：2.5：5：2.5：45であつた。前記得られたEVOHを用

いた場合は、延伸成形性は良好であり、全く問題なく、良好に成形が行われた。比較のため、中間層に前記のEVOH(A)を用いた多層シートでは、中間層に亀裂を生じ、カップが部分的に白濁し、成形が満足に行われなかつた。別に前記得られたEVOHの気体遮断性を調べるために、20μmのフィルムを得て、35℃、0%RHの酸素透過係数を測定した。140℃、10分間熱処理した該未延伸フィルムの該測定値は $1.8 \times 10^{-14}$  cc/cm<sup>2</sup>·sec/cmHgであつた。また得られたフィルムには、実質上殆んどフィッシュアイは認められなかつた。(4個/100cm×100cm)

#### 実施例2

実施例1においてEVAC(A)66重量部とEVAC(B)34重量部とをメタノールに加え攪拌溶解しまたけん化に際しては該モル比が0.035となるよう水酸化ナトリウムを用いた他は実施例1と同様に行つて、エチレン含量35.5モル%、けん化度99.1%メルトインデックス2.4g/10分のEVOHを得た。パーキン・エルマー社製DSC

-2℃を用いて昇温速度10℃/minで測定した該EVOHの融解曲線は2つのピークを示めし、低温側のピークは163.3℃、高温側ピークは185.2℃に位置していた。該ペレットのビツカート軟化点は164.8℃であり従来のエチレン含量35モル%メルトインデックス2.4g/10分であり、DSC融解曲線が単一ピークを示めすEVOHのビツカート軟化点より4.3℃低かつた。固相圧空成形は良好であり、中間層の亀裂、カップの部分的白濁等は全く認められなかつた。比較のため前記従来のエチレン含量、メルトインデックスを同じくするEVOHを中間層に用いて同様に行つた固相圧空成形で得られたカップには中間層に亀裂を生じ部分的に白濁部がある不満足なものであつた。前記得られたEVOHの厚さ20μ、140℃、10分間熱処理した未延伸フィルム、酸素透過係数は $1 \times 10^{-14}$  cc, cm/cm<sup>2</sup>·sec·cmHg (35℃、0%RHであつた)。

### 実施例3

エチレン含量40モル%、 $[\eta]_{AC}$ 0.053 g/g

該成形により得られた成形物30個中には中間層の亀裂等の欠陥を認めたものは全くなかつた。比較のために行つたドライブレンド物、及び溶融ブレンド物を用いた成形物には中間層に亀裂の発生及び白濁した部分が認められ不満足なものが多く満足な成形物は30個中それぞれ1<sup>3</sup>個、1<sup>0</sup>個であつた。またそれぞれについて140℃、10分間熱処理された未延伸フィルムを得たが、本発明により得たEVOHを用いたフィルムには実質上殆んどフィッシュアイは認められなかつた(5個/100cm×100cm)が前記ドライブレンド物及び溶融ブレンド物を用いたフィルムにはそれぞれ125個/100cm×100cm、108個/100cm×100cmのフィッシュアイが認められた。

### 実施例4

実施例3で本発明の方法で得たEVOH、0.85 g/gの固有粘度をもつポリエチレンテレフタレート及び接着性樹脂として酢酸ビニル含量24重量%、無水マレイン酸変性度1.1重量%の変性エ

のEVAC48重量部、エチレン含量26モル%、 $[\eta]_{AC}$ 0.086 g/gのEVAC52重量部をメタノールに加え、50℃で攪拌溶解した後水酸化ナトリウムのモル比0.03とした以外は実施例1と同様に行つて、エチレン含量33.2モル%、けん化度9.9.2%メルトインデックス4.8g/10分のEVOHを得た。該ペレットのDSC融解曲線は2つピークを示めし、それぞれ169℃、190℃に位置していた。該ペレットのビツカート軟化点は163℃であつた。また比較のため前記2種のEVACをそれぞれメタノールに溶解し前記に準じて水酸化ナトリウムを触媒としてけん化して得たエチレン含量40モル%、けん化度9.9.2%及びエチレン含量26モル%、けん化度9.9.2モル%の2種のEVOHの重量比1:1のドライブレンド物及び溶融ブレンド物を得た。溶融ブレンド物のメルトインデックスは4.7g/10分であつた。それぞれのEVOH、ブレンド物について実施例1と同様に固相圧空成形を行つた。本発明により得た該EVOHの成形性は良好であり、

チレン-酢酸ビニル樹脂を3台の押出機に供給し、EVOH樹脂は220℃、ポリエチレンテレフタレートは278℃、接着性樹脂は215℃の温度条件下に溶融混練し温度250℃のダイ内で溶融樹脂を互に接合させて接着樹脂層が38μ、該EVOH層が520μの対称5層の層厚さ合計4.7mm、内径9.5mmの積層パイプを押出し、このパイプ11.4cmの長さにて切断して一端を盲とし、ついで他端に圧縮成形により、ネジ山を設け首部を形成させた。かくして得たバリソンをブロー金型にセットしバリソンを約90℃に予熱したのち、約100℃で二軸延伸ブロー成形を行つた。得られた中空体の外径は約6.4cmであり、接着層の厚さは約4μ、該EVOH層は約55μ、ポリエチレンテレフタレート層の合計厚さは350μであつた。該二軸延伸成形性は良好であり、亀裂、縦すじ等の欠陥は全く認められなかつた。比較のため実施例3で得たドライブレンド物溶融ブレンド物、及び従来のエチレン含量33モル%メルトインデックス4.8g/10分であつたDSC融解曲線が単

一のピークを示めすEVOHを用いて前記と同様に複層のパイプを得てこれについて二軸延伸ブロー成形を行つた。得られた二軸延伸ブローボトルはそれぞれが、その示めす程度は異なるが殆んどが亀裂の発生または／および縦すじの発生等の陥の認められるものであり不満足なものであつた。

特許出願人 株式会社 ク ラ レ

代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

平成 3. 7. 18 発行

手 続 補 正 書

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平 3. 7. 18 発行

昭和 59 年特許願第 126650 号 (特開昭  
61- 4752 号, 昭和 61 年 1 月 10 日  
発行 公開特許公報 61- 48 号掲載) につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 3 ( 3 )

平成 3 年 3 月 27 日

特許庁長官 植 松 敏 殿

1. 事件の表示

特願昭59-126650号

2. 発明の名称

延伸成形性に優れた気体遮断性成形材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許山願人

倉敷市酒津1621番地

(108) 株式会社 クラレ

代表取締役 中村 尚夫

4. 代 理 人

倉敷市酒津2045の1

株式会社 クラレ内

電話倉敷0864(25)9325(直通)

(6747) 弁理士 本多 堅

(東京連絡先)

株式会社クラレ特許部

電話東京03(3297)9427

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」および

「発明の詳細な説明」の欄

3. 3. 23  
出願人

Int. Cl. 3	識別 記号	庁内整理番号
C08L 29/04		6904-4J
B29C 55/00		7258-4F
C08F 8/12		8016-4J
216/06		6904-4J
//(C08F216/06		
210:02 )		7167-4J
B29K 23:00		0000-4F

6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。

(2) 明細書第8頁第12行の「深求」を「探求」と補正する。

(3) 同第9頁第2行の「本発明はエチレン含量が」を「本発明は、エチレン含量が好適には」と補正する。

(4) 同第9頁第5行の「該E V A Cが10重量%」を「該E V A Cが全E V A Cに対し10重量%」と補正する。

(5) 同第9頁第9行、第13頁第13行、第14頁第7行、第24頁第6行、第27頁第2行、第28頁第8行、第31頁第1行の「示め」を「示」と補正する。

(6) 同第9頁第12行の「本発明の成形材料はエチレン含量が」を「本発明の成形材料は、エチレン含量が好適には」と補正する。

(7) 同第10頁第3行の「本発明に用いられるE V A Cはエチレン含量」を「本発明に用いられるE V A Cはエチレン含量が好適には」と

補正する。

(8) 同第20頁第10行の「バリソン」を「バリッ  
ン」と補正する。

- (1) エチレン含量の差が5モル%以上の少くとも2種のエチレン-酢酸ビニル共重合体を、該共重合体の少なくとも1種が全共重合体に対し10重量%以上となるように、溶液状態で混合した後、けん化することにより得られたエチレン含量25~45モル%、けん化度95~99.9%で、かつ示差走査熱量計による融解曲線は少くとも2個のピークを示すエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物からなる延伸成形性に優れた気体遮断性成形材料。
- (2) 隣接する該ピーク間の温度差が10℃以上である特許請求の範囲第1項記載の成形材料。
- (3) エチレン含量の差が10~25モル%である特許請求の範囲第1項または第2項記載の成形材料。
- (4) 成形材料が積層成形材料である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の成形材料。